

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭57-51119

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 F 11/46

識別記号  
厅内整理番号  
7106-4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月25日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全10頁)

⑭ 超微細硫酸バリウム

⑮ 特願 昭55-126488

⑯ 出願 昭55(1980)9月11日

⑰ 発明者 篠塚清

いわき市小名浜字神成塚10番地

⑱ 発明者 大津晃一

いわき市小名浜字神成塚10番地

⑲ 発明者 福本寛

いわき市小名浜字神成塚10番地

⑳ 出願人 小名浜塚化学株式会社

いわき市泉町下川字田宿110番地

㉑ 代理人 弁理士 牧野逸郎

明細書

1. 発明の名称

超微細硫酸バリウム

2. 特許請求の範囲

(1) 一次粒子の平均粒径が  $0.01 \sim 0.08 \mu$  であることを特徴とする超微細硫酸バリウム。  
(2) 粒径  $1.0 \mu$  以下の一次粒子数が全体の 90 % 以上を占める粒径分布を有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の超微細硫酸バリウム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は超微細硫酸バリウムに関する。

従来、硫酸バリウムは一般的には硫酸ナトリウム水溶液と硫酸バリウム水溶液とを反応させて製造されているが、このようにして得られる硫酸バリウムは、通常、その平均粒径が  $0.3 \sim 0.8 \mu$  と大きく、且つ、その粒径分布も広い。従つて、従来の硫酸バリウムは一般に遮蔽力が大きいために、これを配合した樹脂成形物からシート、フィルム、容器、工業用品、装飾品等の各種成形品を製造した

場合、その成形品は透明性に劣る欠点がある。また、同様に塗料や印刷インキにおいて透明顔料又は不透明顔料として用いた場合にも、硫酸バリウム粒子の光散乱のために一般に透明性や表面光沢にすぐれる乾燥被膜を得難い。更に、例えば淡色塗料の割合には、硫酸バリウムが光散乱により被膜を白濁させると共に、有色顔料自体が分散性が悪いために、二次凝聚を起こしやすく、鮮明で光沢ある淡色の被膜を得ることができない。

このために平均粒径が約  $0.1 \mu$  の硫酸バリウムの製造方法が既に知られているが(特公昭50-33984号公報)、この方法によつて得られる硫酸バリウムもその用途によつては尚粒径が大きいに、粒径分布も広い。

本発明は上記した種々の問題を解決するためになされたものであつて、平均粒径が従来品より遥かに小さく、且つ、粒径分布が非常に狭い超微細硫酸バリウムを提供することを目的とする。

本発明による硫酸バリウムは一次粒子の平均粒径が  $0.01 \sim 0.08 \mu$  であり、しかも粒径  $0.1 \mu$  以

下の一次粒子数が全体の 90 %以上、好ましくは 95 %以上を占めるような粒径分布を有する。

可視光の波長は 380～780 nm であるから、粒径が光の半波長以下、即ち、0.19 μ 以下であれば、理論的には光はその粒子を透過する。本発明による超微細硫酸バリウムは、上記のように、一次粒子の平均粒径が 0.01～0.08 μ であり、且つ、一次粒子の粒径分布は後に説明するように、実質的にすべてが光の半波長以下にあるから、樹脂や樹脂溶液に一次粒子として分散させた場合に実質的に透明である。従つて、本発明の超微細硫酸バリウムは種々の樹脂製品に有利に用いられる。

例えば、シート、フィルム、容器等の各種の樹脂成形品を得る場合に、本発明の硫酸バリウムを充填剤又は透明顔料として用いることにより、透明性が極めてすぐれた成形品を得ることができる。このための樹脂材料としては特に制限されないが、例えば塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、

(3)

印刷インキ等、樹脂被膜形成用材料にも有利に用いることができる。先ず、本発明の硫酸バリウムは顔料、印刷インキ等の通常の顔料分散条件下に容易に一次粒子に分散するので、得られる樹脂被膜は硫酸バリウムの光散乱に基づく白濁が起こらず、従つて、これを体质顔料として多量に用いても、極めて透明で且つ表面光沢のよい被膜を得ることができる。顔色の有色顔料に体质顔料として用いれば、そのすぐれた透明性のゆえに、鮮明な色調の被膜が得られる。特に、有色有機顔料は淡色顔料としてよく用いられるが、これは一般にビニルへの分散性が良好でなく、更に、従来の硫酸バリウムを体质顔料として用いた場合には、その光散乱のために被膜が白濁を帯びるので、到底、鮮明で光沢ある顔色被膜を得ることができないが、本発明の硫酸バリウムによれば、透明性のみならず、そのすぐれた分散性のために、有色有機顔料の分散助剤としても作用し、かくして従来に比較して著しく色調が鮮明で光沢ある淡色の樹脂被膜が得られるのである。

(5)

AS樹脂、熱可塑性アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂を擧げることができる。硫酸バリウムの配合量は樹脂にもよるが、特に制限されない。一般に樹脂に従来の充填剤が配合される量でよく、通常、樹脂 100 重量部当り 1～30 重量部である。また、塩化ビニル樹脂等の場合のように、安定剤等の添加剤やその他の透明顔料、有色顔料と併用してもよいのは勿論である。本発明の硫酸バリウムその他の添加剤の樹脂への混合は、これら樹脂の成形の分野で普通に採用されている方法に従えばよい。

本発明の超微細硫酸バリウムは熱硬化性樹脂の成形品の製造にも透明顔料又は充填剤として好適に用いることができる。この場合の樹脂材料としてはエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂等を擧げることができるが、これらに限定されるものではない。硫酸バリウムの添加量は特に制限されず、成形品の用途、要求される物性等に応じて適宜に選ばれる。

また、本発明の超微細硫酸バリウムは、顔料や

(4)

本発明の硫酸バリウムは従来から知られている顔料、印刷インキ等、樹脂乾燥被膜を形成するためのすべての樹脂組成物に透明顔料、体质顔料、分散助剤等の種々の目的のために有利に用いることができる。このような樹脂組成物のための樹脂としては、特に制限されないが、例えば、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂や熱可塑性アクリル樹脂を擧げることができる。硫酸バリウムの樹脂に対する添加量は樹脂組成物の用途、樹脂の種類等によって適宜に選ばれ、特に制限されない。例えば、アルキド樹脂-メラミン樹脂顔料において、樹脂 100 重量部について 160 重量部の本発明の硫酸バリウムを添加しても、樹脂のみの被膜と変わらない透明な被膜が得られる。尚、顔料、印刷インキ等の製造において、硫酸バリウムの添加は、このような技術分野で知られている通常の方法によればよく、特に制限されない。勿論、他の体质顔料や適宜の添加剤と併用しても

(6)

よく、また、樹脂中に予め分散しておいてもよい。更に、本発明の硫酸バリウムはクレヨン、鉛具等彩色用具の充填剤、紙製造における充填剤等、広範囲の用途に適する。

本発明の粗細硫酸バリウムは一般に、硫酸バリウム水溶液と硫酸水溶液とを硫酸バリウム濃度が過剰となるように制御しつつ、連續的に反応槽に導き、効果的な攪拌の下に換めて短時間反応させて、反応系における生成硫酸バリウムの粒子成長を抑制することによって得られる。従つて、反応槽としては例えばポンプが有利に用いられる。

本発明による硫酸バリウムは、以上のように、従来知られている硫酸バリウムに比較して、一次粒子の平均粒径が小さく、且つ、粒径分布も狭いので、充填剤又は体质顔料として用いた場合に、透明性や光沢、滑潤性が著しくすぐれる成形品、被膜を与える、また、分散助剤としても作用するので、例えば有色有機顔料をビニカルによく分散させて、鮮明な樹脂被膜を与えることができる。

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する

(7)

5%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  水溶液を硫酸バリウムに対して  $\text{SiO}_2$  换算で 30 重量% 添加した。得られたスラリーに塩酸を加えて pH を 2 とした後、30 分間熟成し、更に 20 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 7 に調整後、30 分間熟成した。フィルターブレスにて沪過水洗後、得られたケーキをマツフル炉で 800 °C で 1 時間焼成した。これを冷却後、ハンマ型粉碎機で粉碎して使用に供した。以下、これをコート品といふ。

比較のために、特公昭 50-33984 号公報に記載された方法に従つて微細硫酸バリウムを製造した。即ち、1.4 モル/ℓ の硫酸ナトリウム水溶液 1 ℓ を 50 °C の温度で 5 ℓ 容量の反応槽に仕込み、この中にヘキサメタリン酸ナトリウム 3.3 g を添加、溶解させた。この混合溶液を攪拌しつつ、これに 0.8 モル/ℓ の硫酸バリウム水溶液 1.75 ℓ を滴下し、50 °C の温度で 1 時間反応させた。滴下終了後、更に 30 分間攪拌した。得られたスラリーをフィルターブレスにて沪過水洗し、含水ケーキを 100 °C の温度で 24 時間乾燥後、粉碎して微細

が、本発明はこれら実施例に何ら制限されるものではない。

#### 実施例 1

吸込口径 1.5 インチ、吐出口径 1 インチ、内容積 850 cc、インペラー回転数 2380 rpm のニッショーマンポンプ（太平洋金属製）を反応槽として用い、ポンプ吐出液の硫酸バリウム濃度を電気伝導度により分析して、6 g/ℓ となるように、濃度 120 g/ℓ、温度 50 °C の硫酸バリウム水溶液の供給量を制御しつつ、これと共に濃度 110 g/ℓ、温度 20 °C の硫酸水溶液を 700 ℓ / 時の一定割合にてポンプに吸込ませ、平均滞留時間 0.17 秒、平均反応率 92 % にてポンプから吐出させた。

ポンプ吐出液を二分し、一方をフィルターブレスにて沪過水洗後、得られたケーキを水中に満浴攪拌して 500 g/ℓ のスラリーとし、スプレードライヤーにて乾燥した。以下、これをスプレードライヤー乾燥品といふ。これをハンマ型粉碎機にて粉碎した。以下、これをノンコート品といふ。

他方の吐出液は 70 °C の温度に昇温後、10 斤

(8)

硫酸バリウムを得た。

以上のようにして得た本発明及び比較のための微細硫酸バリウム（以下、比較用硫酸バリウムといふ。）のそれぞれ 300 個の粒子について、10 万倍の電子顕微鏡写真により、定方向の粒径を測定して粒径分布を求めた。結果を第 1 表に示す。尚、例えば粒径が 0.02 μ とは、実際の粒径が 0.015 μ 以上、0.025 μ 未満の粒径である。また、第 1 図に本発明品の粒径分布を実線で、比較品のそれを破線でそれぞれグラフ化して示す。第 2 図及び第 3 図はそれぞれ本発明及び比較のための硫酸バリウムの上部電子顕微鏡写真である。第 4 図には、以下に比較用微細炭酸カルシウムと称する炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真を併せて示す。比較用微細炭酸カルシウムの平均粒径は 0.08 μ である。

第 1 表から明らかなように、本発明の硫酸バリウムは一次粒子の平均粒径が 0.05 μ であり、粒径 1.0 μ 以下の粒子が全体の 96.0 % を占めている。一方、比較用硫酸バリウムは一次粒子の平均

(9)

第 1 表

粒 径 ( $\mu$ )	本発明品 バリウム		比較用硫酸バリウム	
	粒 径 分 布 (%)	累 計 (%)	粒 径 分 布 (%)	累 計 (%)
0.01	0			
0.02	1.9			
0.03	2.0			
0.04	2.3			
0.05	2.6	1.0	0.9	
0.06	4.8	1.8	1.8	
0.07	6.6	1.8	1.8	
0.08	5.1	1.8	1.8	
0.09	1.6	1.0	1.0	
0.10	1.9	9.6	8.2	6.4
0.11	1.2		7.3	
0.12	1.2		4.5	
0.13	0.4	9.8	4.5	
0.14			4.5	
0.15			4.5	
0.16			4.5	
0.17			1.0	
0.18			0.9	
0.19			0	
0.20			0.9	
0.21			0.9	
0.22			0	
0.23			0	
0.24			0	
0.25			0.9	9.9

粒径が 0.1  $\mu$  であり、粒径 1.0  $\mu$  以下の粒子は全体の 64.5 % にすぎない。このように本発明の硫酸バリウムは、従来品に比較して平均粒径が著しく小さく、且つ、その粒径分布が著しく狭い。

## 実施例 2

塩化ビニル樹脂 (Geon 103 EP、100 重量部、日本ゼオン(株)製)  
ジオクチルフタレート 4.5  
エポサイザー W-100 EL (エボキシ化大豆油、大日本インキ化学工業(株)製)  
ステアリン酸カドミウム 0.7  
ステアリン酸バリウム 0.3

上記組成のコンパウンドに実施例 1 で得た本発明の硫酸バリウムを添加し、3 インチロールにて 125°C の温度で 7 分間混練後、シートに形成し、これを 160°C の温度で 10 分間プレスして、厚さ 1 mm のシートを得た。このシートの透明度をリンターリー系 L 値にて求めた。第 2 表に結果を示す。併せて実施例 1 で得た比較用硫酸バリウムと比

較用微細炭酸カルシウムを用いた場合の結果を示す。

第 2 表

前 料	透明度 (リンターリー系 L 値)			
	顔料添加量 (樹脂 100 重量部当りの重量部)			
	0	5	10	20
本発明品 (ノンコート品)	9.4	7.3	6.1	4.3
本発明品 (コート品)	9.4	8.8	8.6	8.0
比較用硫酸バリウム	9.4	4.4	3.1	2.2
比較用炭酸カルシウム	9.4	5.2	3.4	1.9

## 実施例 3

焼付型アルキド樹脂 (ペツコゾール J-524、非揮発分 60 %、大日本インキ化学工業(株)製)  
1.8.2 重量部とメラミン樹脂 (スーパーべツカミン J-820、非揮発分 50 %、大日本インキ化学工業(株)製) 9.3 重量部とからなる混合ワニス (ア

第 3 表

顔 料	光沢 (20°/20° 鏡面反射率)			
	顔 料 容 槽 濃 度 (%)			
	0	10	20	30
本発明品 (スプレー ドライヤー乾燥品)	153	150	149	148
比較用硫酸バリウム	153	103	84	69
比較用炭酸カルシウム	153	132	113	98

(注) 顔料容積濃度 10 %、20 %、30 % は、本発明品及び比較用硫酸バリウムの場合、樹脂 100 重錠部についてそれぞれ 41 重錠部、93 重錠部、160 重錠部に相当し、また、微細炭酸カルシウムの場合、それぞれ 26 重錠部、59 重錠部、101 重錠部に相当する。

第 4 表

顔 料	透 明 度 (リンター系 L 値)			
	顔 料 容 槽 濃 度 (%)			
	0	10	20	30
本発明品	9.9.9	9.7.6	9.7.3	9.7.1
比較用硫酸バリウム	9.9.9	8.4.2	7.4.7	7.3.3
比較用炭酸カルシウム	9.9.9	8.8.2	7.9.6	7.5.1

04

の表面光沢及び透明度は樹脂単独の塗膜と殆ど変わらない。一方、比較用硫酸バリウム及び炭酸カルシウムの場合に、添加量の増加に伴なう光沢と透明度の低下が顕著である。

#### 実施例 4

##### (1) カラーベースの調製

焼付型アルキド樹脂 (ペツコゾール J-524、前出) 33.3 重錠部とキシレン 20 重錠部に黄色有機顔料 (Hostaperm Yellow H3G、ヘキスト社製) 20 重錠部と種々の体质顔料 (第 6 表に後出) を分散させ、市販マヨネーズ瓶に棲込んだ。これに往 2 号のアルミナビーズ 240 g を加え、ペイントコンディショナーで 1 時間分散後、更にアルキド樹脂 (ペツコゾール J-524、前出) 44.5 重錠部とメラミン樹脂 (スーパー ベツカミン J-820、前出) 40 重錠部とからなる混合ワニスを加え、15 分間混合して、アルキド樹脂 / メラミン樹脂固形分比 7/3、黄色有機顔料を樹脂 100 重錠部当り 30 重錠部を含有するカラーベースを調製した。

特開昭57- 51119(5)

ルキド樹脂 / メラミン樹脂固形分比 7/3) にキシレン 5.1 重量部及び実施例 1 で得た本発明のスプレー ドライヤー乾燥品 25 重錠部を添加、分散させ、顔料容積濃度 30 % の塗料を得た。これに上記ワニスを加えて、顔料容積濃度が 20 % 及び 10 % の塗料を得た。比較のために硫酸バリウムの代わりに前記比較用硫酸バリウム 25 重錠部及び前記比較用微細炭酸カルシウム 25 重錠部をそれぞれ用いて塗料を調製した。

このようにして得た塗料をそれぞれガラス板上に 6 ミルのアブリケーターを用いて並列塗布し、常温で乾燥後、140 °C の温度で 20 分間焼付け、膜厚 6.8  $\mu$  の塗膜を形成した。この塗膜についてグロスマーテーにて 20° / 20° 鏡面反射率を測定して、塗膜の表面光沢を評価し、また、垂直光線の透過率をハンター系 L 値にて測定し、塗膜の透明度を評価した。結果を第 3 表及び第 4 表に示す。

上表から明らかなように、本発明の硫酸バリウムによれば、顔料容積濃度が 30 % (樹脂 100 重錠部当り 160 重錠部) に至つても、得られる塗膜

05

##### (2) 白ベースの調製

アルキド樹脂 (ペツコゾール J-524、前出) 100 重錠部、メラミン樹脂 (スーパー ベツカミン J-820、前出) 5.1 重錠部及びキシレン 2.8 重錠部からなる混合ワニス 32.7 重錠部に二酸化チタン 25 重錠部と往 0.15 号のガラスピーツ 6.0 重錠部とを加え、この配合物を 100 ml 容量のマヨネーズ瓶に秤量し、ペイントコンディショナーにて 30 分間分散させて、白ベースを調製した。

##### (3) 塗料の調製

上記のカラーベースと白ベースと混合ワニスとを第 5 表に示す配合にてマヨネーズ瓶に秤量し、ペイントコンディショナーで 15 分間混合して種々の体质顔料組成の塗料を得た。

##### (4) 塗膜物性の評価

前記カラーベースと上記(3)で得た塗料をそれぞれ 6 ミルのアブリケーターでガラス板上に塗布し、常温で乾燥後、140 °C の温度で 20 分間焼付けた。この乾燥塗膜の 20° / 20° 鏡面反射率から光沢を評価した。結果をカラーベースについて第 6 表に、

06

—123—

07

第 5 表

配 合 (重量部)								
カラーベース	17.5	17.7	18.2	18.6	18.8	19.7	20.8	21.9
白ベース	20.5							
混合ワニス	16.2							
組 成 (樹脂100重量部当りの重量部)								
体质顔料	0	1	3	5	6	10	15	20
有機顔料	10							
二酸化チタン	40							

第 6 表

顔料 (PHR)	カラーベース塗膜 20°/20° 鏡面反射率					
	顔 料					
	本発明品	比較用硫酸 バリウム	市販硫酸 バリウム <sup>1)</sup>	市販炭酸 カルシウム <sup>2)</sup>	市販 カオリン <sup>3)</sup>	市販ホワイト カーボン <sup>4)</sup>
0						
3	—	—	—	—	—	67.3
9	62.2	61.9	61.5	61.5	59.1	62.0
15	66.5	63.2	64.1	63.7	57.6	—
18	—	—	—	—	—	39.5
30	78.3	66.3	63.6	66.2	56.2	—
45	82.6	65.8	58.6	64.6	53.6	—
60	85.8	64.3	55.2	58.5	52.5	—
90	87.5	60.8	48.7	36.5	51.4	—

第 7 表

顔料 (PHR)	塗料塗膜 20°/20° 鏡面反射率					
	顔 料					
	本発明品	比較用硫酸 バリウム	市販硫酸 バリウム <sup>1)</sup>	市販炭酸 カルシウム <sup>2)</sup>	市販 カオリン <sup>3)</sup>	市販ホワイト カーボン <sup>4)</sup>
0						
3	—	—	—	—	—	71.2
9	74.0	71.3	69.4	70.1	68.5	60.2
15	74.6	71.5	69.8	70.8	68.6	—
18	—	—	—	—	—	58.9
30	78.9	71.4	69.1	72.5	67.5	—
45	80.1	70.3	68.4	72.7	65.3	—
60	81.6	69.8	67.2	69.4	63.1	—
90	83.3	68.6	63.7	65.6	56.2	—

(注) 平均粒径は 1) 0.6  $\mu$ 、2) 0.08  $\mu$ 、3) 0.3  $\mu$ 、4) 0.02  $\mu$  である。また、PHRは  
色脂100重量部当りの重量部を示す。

塗料について第7表に示す。本発明の硫酸バリウムによれば、塗膜光沢の改善が顕著である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明及び比較用硫酸バリウムの粒径分布を示すグラフ、第2図、第3図及び第4図はそれぞれ本発明及び比較用硫酸バリウム並びに比較用炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真（倍率10万倍）である。

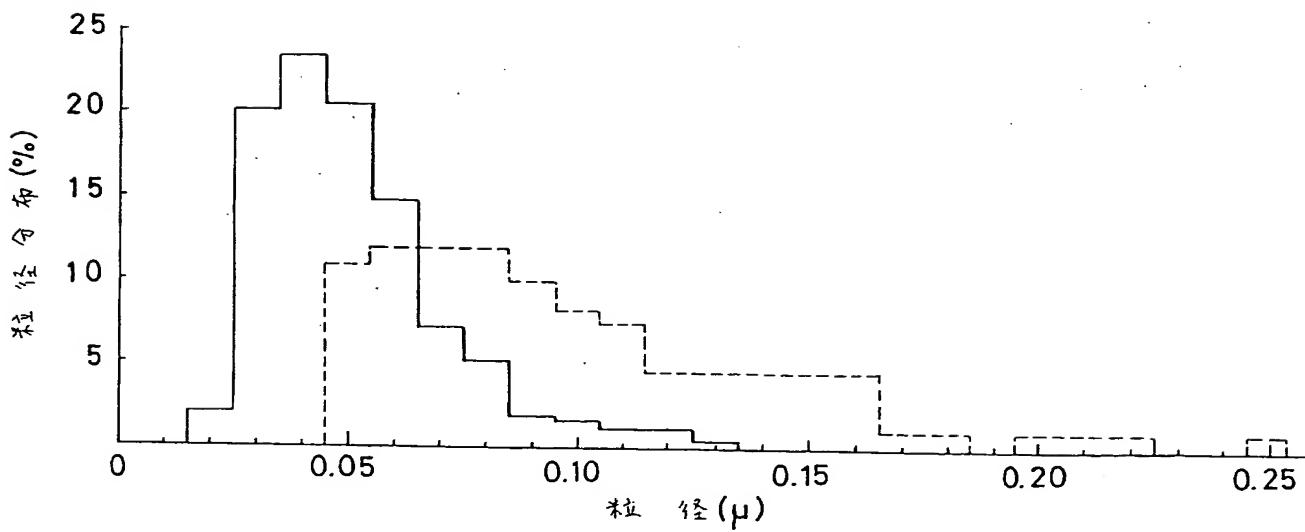
特許出願人 小名浜塗料化学株式会社

代理人 弁理士 牧野逸郎

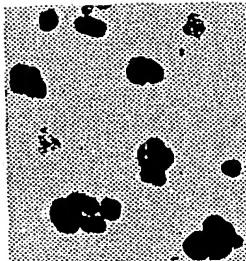


20

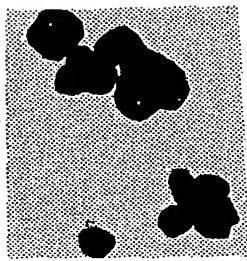
第1図



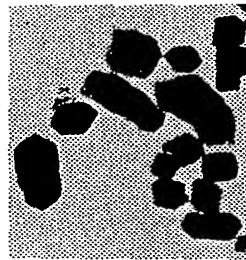
第2図



第3図



第4図



## 手 続 補 正 書 (自発)

昭和55年12月3日

特許庁長官

殿

## 1. 事件の表示

昭和55年特許願第126488号

## 2. 発明の名称 超微細硫酸バリウム

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 福島県いわき市泉町下川字田宿110番地  
 氏名(名称) 小名浜堺化学株式会社

## 4. 代理人

住所 大阪市西区新町1丁目8番3号  
 新町七福ビル  
 氏名 弁理士(7912)牧野逸郎



## 5. 補正命令の日付

## 6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書特許請求の範囲の欄及び発明の  
詳細な説明の欄

## 8. 補正の内容 別紙のとおり



## 補正の内容

- 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- 明細書第8頁7~12行の「ポンプ吐出液…吸込ませ、」を「このポンプに濃度110g/l、温度20℃の硫酸水溶液を700l/時の一定割合にて吸込ませると共に、ポンプ吐出液の硫化バリウム濃度が6g/lとなるように、濃度120g/l、温度50℃の硫化バリウム水溶液をその吸込量を制御しつつポンプに吸込ませ、」と補正する。
- 明細書第10頁19行及び第12頁1行の「1.0」を「0.1」と補正する。
- 明細書第12頁18~19行の「リンター」を「ハンター」と補正する。
- 明細書第13頁第2表及び第14頁第4表において「リンター系し値」を「ハンター系し値」と補正する。
- 明細書第15頁8行の「比較用微細炭酸カルシウム25重量部」を「比較用微細炭酸カルシウム15.8重量部」と補正する。

(1)

7. 明細書第 16 頁 11 行の「却込んだ。」を「  
補正した。」と補正する。

## 特許請求の範囲

(1) 一次粒子の平均粒径が 0.01 ~ 0.08  $\mu$  であることを特徴とする超微細硫酸バリウム。

(2) 粒径 0.1  $\mu$  以下の一次粒子数が全体の 90 % 以上を占める粒径分布を有することを特徴とする  
特許請求の範囲第 1 項記載の超微細硫酸バリウム。

(2)

## 手 続 補 正 書 (自発)

昭和 56 年 9 月 16 日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和 55 年特許願第 126488 号

## 2. 発明の名称

超微細硫酸バリウム

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 福島県いわき市泉町下川田宿 110 番地

氏 名 小名浜堺化学株式会社

## 4. 代理人

住 所 大阪市西区新町 1 丁目 8 番 3 号  
新町七福ビル  
郵便番号 550 電話 (06) 531-4181

氏 名 弁理士 (7912) 牧 野 逸 郎

## 5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

(発送日 昭和 年 月 日)

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の  
付属書 9.17  
明細書の発明の詳細な説明の  
別紙のとおり

## 補 正 の 内 容

(1) 明細書第 6 頁 4 行の「分散助剤」と「等」との間に「、沈降防止剤」を挿入する。

(2) 明細書第 7 頁 1 行と 2 行との間に次の文を加入する。

「また、本発明の超微細硫酸バリウムを含有する  
塗料、インク等の樹脂組成物は非ニュートン粘性  
を示す。従つて、塗料、インキ等の流動性を改善  
し、問題となることが多い所謂「垂れ」を防いで  
塗膜の内もつを良好にすると共に、前記したよう  
に、顔料の分散性を高めてその沈降を防止する  
ので、作業性にすぐれた樹脂組成物を得ることがで  
きる。」

(3) 明細書第 16 頁 11 行の「分散させ、」を削  
除する。

(4) 明細書第 20 頁 2 行と 3 行との間に次の文を  
加入する。

## 「実施例 5

塗付型アクリル樹脂 (アクリルイツク A-405、  
非揮発分 50 %、大日本インキ化学工業製)

9.8.0 重歛部とメラミン樹脂(スーパーべツカミンJ-820、前出)42.0重歛部とからなる混合ワニス(アクリル樹脂/メラミン樹脂間形分比7/3)にキシレン24.5 重歛部及び実施例1で得た本発明によるスプレードライヤ乾燥品70 重歛部を市販マヨネーズ瓶に秤量した。その混合物に直径1.5 mmのガラスビーズ330gを加え、ペイントコンディショナーで1時間分散させて塗料を得た。

比較のために、本発明のスプレードライヤ乾燥品の代わりに前記比較用硫酸バリウム、比較用炭酸カルシウム及び市販ホワイトカーボンをそれぞれ用い、上記と同様にして塗料を得た。但し、ホワイトカーボンについては、上記条件では粘度が高くなり、塗料化が困難であったので、樹脂100 重歛部当りの配合量を20 重歛部とした。

このようにして調製したそれぞれの塗料について、塗料粘度を測定した。非ニュートン粘性は、回転粘度計においてそのローターを一定とし、1 分当りの回転数が6 rpm及び60 rpmのときの粘度(cps)をそれぞれ測定し、この比をチキソトロピー

(2)

性(TFと称する。)として評価した。

また、各塗料をそれぞれガラス板上に6ミルのアブリケーターを用いて塗布し、実施例3と同様にして塗膜を形成し、この塗膜について実施例3と同様にして表面光沢及び透明度を評価した。結果を第8表に示す。

上表から明らかなように、本発明のスプレードライヤ乾燥品を添加した塗料は、比較用硫酸バリウムや比較用炭酸カルシウムに比較して著しく高いチキソトロピー性を示し、一方においてその塗膜の光沢と透明度も著しくすぐれている。市販ホワイトカーボンは比較的高いチキソトロピー性を示すが、塗膜の光沢低下が著しい。」

以上

第8表

類 料	顔料添加量 (P.H.R.)	塗料粘度 (cps)		塗膜物性	
		6 rpm	60 rpm	TF	光沢
—	0	200	216	0.92	173.1
本発明品(スプレードライヤ乾燥品)	100	7700	2250	3.42	124.1
比較用硫酸バリウム	100	410	380	1.08	76.2
比較用炭酸カルシウム	100	530	480	1.10	92.0
ホワイトカーボン	20	3060	920	3.32	12.7
					94.1

(3)

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57051119  
PUBLICATION DATE : 25-03-82

APPLICATION DATE : 11-09-80  
APPLICATION NUMBER : 55126488

APPLICANT : ONAHAMA SAKAI KAGAKU KK;

INVENTOR : FUKUMOTO HIROSHI;

INT.CL. : C01F 11/46

TITLE : ULTRAFINE BARIUM SULFATE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide an ultrafine barium sulfate having small average particle diameter and narrow particle size distribution, and capable of forming a resin molded product having extremely high transparency by dispersing in a resin (solution).

CONSTITUTION: Barium sulfate particles wherein the average particle diameter of the primary particles is 0.01~0.08 $\mu$  and the primary particles of  $\leq 1\mu$  diameter account for  $\geq 90$ wt% of the whole. The objective particles can be prepared by introducing an aqueous solution of barium sulfide and an aqueous solution of sulfuric acid continuously into a reactor [e.g. a Nisso-Warman pump (an impeller-type pump manufactured by Taiheiyo Kinzoku K.K.)] keeping the concentration of the barium sulfide in excess, and reacting the components in a short time under stirring, thereby suppressing the growth of the particle.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio